

Der Stoff spaltet bei langsamem Erwärmen auf 80–100° Brom ab und wird schwarz, bleibt aber kristallin; bei 120° beginnt Verschmierung. Bei längerem Stehen an der Luft wird er ohne Gewichts-Verlust mehr braunrot. Mit Eisessig und Zinkstaub Rückbildung des reinen Di-thiopyrylens.

Werden zu der Di-thiopyrylen-Lösung zwischen 6 und 10 Atomen Brom zugegeben, so entspricht die Zusammensetzung des Niederschlages, bei gleichem Aussehen, der zugesetzten Brommenge. Das über 6 Atome hinaus aufgenommene Brom wird bei längerem Stehen unter Äther wieder abgegeben.

#### 479. H. Staudinger und O. Schweitzer: Über hochpolymere Verbindungen, 48. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Molekül- größe der Cellulose.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 17. November 1930.)

Durch Viscositäts-Messungen wurde nachgewiesen, daß in kolloiden Lösungen von Cellulose-acetaten Moleküle gelöst sind<sup>2)</sup> und nicht, wie man früher annahm, Micellen. Weiter wurden bei einer polymer-homologen Reihe von Cellulose-acetaten die gleichen Zusammenhänge zwischen Molekülgröße und Viscosität gefunden<sup>3)</sup>, wie sie sich bei synthetisch hergestellten Hochpolymeren ergeben hatten.

Der Molekül-Begriff hatte sich in der organischen Chemie dadurch herausgebildet, daß die Moleküle, die durch physikalische Methoden als kleinste Teile nachgewiesen worden waren, auch bei chemischen Umsetzungen als die kleinsten Teile auftraten. Bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ist ein analoger Nachweis für die Existenz der Kolloid-Moleküle geführt worden, und zwar bei hemi-kolloiden Produkten durch die Überführung der Poly-indene in Hydro-polyindene<sup>4)</sup>, der Poly-styrole in Hydro-polystyrole<sup>5)</sup> von gleichem Durchschnitts-Polymerisationsgrad. Ebenso blieb bei der Überführung von verschiedenen polymer-homologen Poly-vinyl-acetaten in Poly-vinylalkohole die durchschnittliche Kettenlänge, nach Viscositäts-Untersuchungen zu schließen, erhalten<sup>6)</sup>.

Wenn man bei den polymer-homologen Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten einen analogen Beweis erbringen könnte, so wäre dies eine wesentliche Stütze für unsere Auffassung über den Bau derselben. Wir verseiften deshalb eine Reihe von Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten, deren Molekulargewicht nach der Methode von M. Bergmann und H. Machemer<sup>7)</sup> und weiter durch Viscositäts-Messungen bestimmt war. Man

<sup>1)</sup> 46. Mitteil.: H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **53**, 19 [1930]; die 47. Mitteil. erscheint gleichzeitig in den Annalen.

<sup>2)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **63**, 2317 [1930].

<sup>3)</sup> H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

<sup>4)</sup> H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann u. V. Wiedersheim, Helv. chim. Acta **12**, 968 [1929].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 [1929].

<sup>6)</sup> H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. **60**, 1782 [1927].

<sup>7)</sup> M. Bergmann u. H. Machemer, B. **63**, 316, 2304 [1930]; vergl. weiter dazu K. Hess, K. Dziengel u. H. Maaß, B. **63**, 1922 [1930].

erhält so eine polymer-homologe Reihe von Poly-celloglucan-dihydraten. Das Molekulargewicht derselben wurde nach der Bergmann-Machemerschens Methode festgestellt. Aus der nachstehenden Tabelle 1 ergibt sich, daß man aus hochmolekularen Acetaten auch hochmolekulare Hydrate erhält und umgekehrt. Vergleicht man aber den Durchschnitts-Polymerisationsgrad, so ist in allen Fällen der der Hydrate wesentlich höher, als der der entsprechenden Acetate. Dies liegt daran, daß die Acetate Gemische von Polymer-homologen darstellen. Die niedrigsten molekularen Anteile derselben liefern nach dem Verseifen Hydrate, die in der Verseifungslauge löslich sind. Nimmt man die Verseifung dieser Acetate durch Schütteln mit alkohol. Kalilauge<sup>8)</sup> vor und isoliert danach die Hydrate durch Auswaschen mit Wasser, so werden diese ganz niedermolekularen Hydrate entfernt. Deshalb wird der Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Hydrate höher gefunden, als der der Acetate. Der Unterschied ist bei den niedermolekularen Produkten am größten, denn diese enthalten viel mehr Anteile, welche lösliche Hydrate liefern, als die höhermolekularen.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle kann man annehmen, daß die Kettenlänge der Poly-celloglucan-diacetate beim Überführen in Hydrate erhalten bleibt, daß also Cellulose-Derivate ohne Veränderungen des Polymerisationsgrades zu erleiden, chemischen Umsetzungen unterworfen werden können.

Tabelle 1.

Vergleich der Molekulargewichte einer polymer-homologen Reihe von Poly-triacetyl-celloglucan-diacetaten<sup>9)</sup> und den daraus durch Verseifung erhaltenen Poly-celloglucan-dihydraten; bestimmt mittels der Bergmann-Machemerschens Jod-Titration und errechnet aus Viscositäts-Messungen.

Molgewicht des Acetats		Poly- merisat.- Grad aus Titrat.	Molgewicht der Poly-glucane		Poly- merisat.- Grad aus Titrat.	$\eta_{sp}/c$ in Schwei- zers Rea- gens, 20°
aus $\eta_{sp}/c \cdot K_m$ ( $1.6 \times 10^{-3}$ )	aus Titrat.		aus $\eta_{sp}/c \cdot K_m$ ( $6 \times 10^{-4}$ )	aus Titrat.		
24400	20600	72	48000	22400	139	28.8
22000	14600	51	40000	20000	124	23.9
17200	17700	62	31000	19200	119	18.9
9400	16500	57	17500	17500	108	10.5
8200	11300	39	13200	13600	84	7.9
5500	8500	29	10800	11600	72	6.5
4400	7500	26	9000	11200	69	5.4
2600	5100	18	7800	7900	49	4.7
2400	3500	12	5200	5300	32	3.1

Zu den Molekulargewichts-Bestimmungen der Cellulose-acetate und -hydrate nach der Bergmann-Machemerschens Methode durch Bestimmung der Endgruppen ist zu bemerken, daß die Oxydation mit unterjodiger Säure unter völlig gleichen Bedingungen, also bei gleicher Zeitdauer und gleicher Temperatur, durchgeführt worden ist,

<sup>8)</sup> Zur Verseifung wurde 24 Stdn. mit 2-n. methylalkohol. Lauge bei Zimmer-Temperatur mit Glasperlen geschüttelt.

<sup>9)</sup> Diese Reihe von Produkten ist nicht dieselbe, die in B. 62, 2336 [1929] beschrieben ist.

um vergleichbare Werte zu erhalten. Bei obigen Versuchs-Reihen wurde 2 Stdn. bei 17<sup>o</sup> oxydiert. Bei längerer Einwirkung und bei höherer Temperatur tritt ein etwas stärkerer Jodverbrauch ein; dann ergeben sich geringere Werte für die Molekulargewichte, aber die Reihenfolge der Produkte ändert sich dabei nicht<sup>10)</sup>.

Die durch Verseifung erhaltenen Poly-celloglucan-dihydrate sind hemi-kolloide Produkte; sie sind identisch mit den früher als Cello-dextrine oder stark abgebaute Cellulose, Hydrat-cellulose, bezeichneten Substanzen. Sie sind in Wasser und Formamid unlöslich, lösen sich dagegen leicht in Schweizers Reagens. Versuche, dieselben durch Acetylierung wieder in die entsprechenden Triacetyl-polycelloglucan-diacetate<sup>11)</sup> überzuführen, wurden von uns nicht vorgenommen, weil bei den üblichen Acetylierungs-Methoden ein weiterer Abbau nicht zu vermeiden ist<sup>12)</sup>.

### Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens.

Viscositäts-Messungen von Cellulosen in Schweizers Reagens werden häufig benutzt, um dieselben dadurch zu charakterisieren<sup>13)</sup>. Hauptsächlich hat H. Ost<sup>14)</sup> in seinen Arbeiten den Standpunkt vertreten, daß man an der Viscosität einer solchen Lösung den Abbau einer Cellulose erkennen könne; denn er fand, daß nach Behandeln der Cellulose mit Reagenzien, welche glucosidische Bindungen zerstören, abgebaute Cellulosen entstehen, die in Schweizers Reagens niederviscose Lösungen liefern. Quantitative Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht wurden von Ost nicht ermittelt. Es war auch damals nicht möglich, weil Vorstellungen über den Bau dieser Kolloidteilchen noch nicht entwickelt waren; man wußte nicht, daß die primären Kolloidteilchen in verd. Lösung die Moleküle selbst sind.

Diese früheren Auffassungen über die Konstitution der Cellulose traten später stark in den Hintergrund, als unter der Einwirkung der Kolloidchemie für den Bau der Kolloidteilchen der gelösten Cellulose ganz andere Anschauungen aufkamen. So vertraten bekanntlich P. Karrer<sup>15)</sup>, K. Hess<sup>16)</sup> und viele andere Forscher die Auffassung, das Molekül der Cellulose sei klein; die Kolloidteilchen in einer Cellulose-Lösung seien durch Aggregation oder Assoziation vieler kleiner Moleküle entstanden, sie besäßen demnach einen micellaren Bau, wie ihn z. B. die Seifen-Micelle<sup>17)</sup> hat. Unterschiede in der Viscosität von Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens führten sie entsprechend auf Unterschiede im micellaren Bau der Kolloidteilchen zu-

<sup>10)</sup> Bedenken gegen die Anwendbarkeit der Methode Bergmann-Machemer wurden von K. Hess, K. Dziengel u. H. Maaß, B. **63**, 1922 [1930], geäußert. Wie schon in der früheren Arbeit ausgeführt wurde, erhielt auch H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930], verschiedene Werte, doch wechseln sie bei Variation der Versuchs-Bedingungen nicht in dem Maße, wie man nach der zitierten Publikation erwarten sollte.

<sup>11)</sup> vergl. die analogen Versuche mit Poly-vinylalkoholen, H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, B. **60**, 1782 [1927].

<sup>12)</sup> Die Acetylierung mit Keten soll versucht werden; vergl. Amerikan. Pat. 1685220; C. **1929**, I 143. <sup>13)</sup> vergl. z. B. C. **1929**, I 3054.

<sup>14)</sup> H. Ost, Ztschr. angew. Chem. **24**, 1892 [1911].

<sup>15)</sup> P. Karrer, „Polymere Kohlehydrate“, Leipzig 1925.

<sup>16)</sup> K. Hess, „Chemie der Cellulose“, Leipzig 1928, S. 310.

<sup>17)</sup> Über die Entwicklung dieser Anschauungen vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **53**, 19 [1930].

rück. Rückschlüsse auf die Molekülgröße sind aus Viscositäts-Messungen, wenn man diese Auffassungen zugrunde legt, nicht zu erhalten<sup>18)</sup>.

In veränderter Form — unter Annahme längerer Hauptvalenz-Ketten — wurde dann von K. H. Meyer und H. Mark<sup>19)</sup> diese Micell-Auffassung weiter ausgebaut. Es wird von den Forschern angenommen, daß die Kristallite der Cellulose als Micellen in unveränderter Größe in Lösung gehen. Dabei sollte eine solche Micelle aus Bündeln von ca. 50 Hauptvalenz-Ketten bestehen, deren jede ca. 60—100 Glucose-Einheiten enthielte.

Wir hofften nun, auf Grund von Viscositäts-Untersuchungen entscheiden zu können, ob die Cellulose-Teilchen in Schweizers Reagens einen micellaren Aufbau haben, und ob auf Unterschiede in der Micellgröße die Viscositäts-Unterschiede zurückzuführen sind, oder ob auch hier, wie bei anderen Molekül-Kolloiden, Moleküle gelöst sind, die je nach ihrer Länge Unterschiede in der Viscosität der Lösungen hervorrufen.

Bei homöopolaren Molekül-Kolloiden sind die primären Kolloidteilchen mit den Molekülen identisch, weil die spezifische Viscosität, also die Viscositäts-Erhöhung, die in der Lösung durch die gelösten Teilchen hervorgerufen wird, in verdünnter Lösung in einem größeren Temperatur-Gebiet fast gleich bleibt<sup>20)</sup>. Bei einem micellaren Aufbau der Kolloidteilchen sollte sich dagegen die spezif. Viscosität ändern; gerade die Veränderlichkeit der Viscosität, die man bei solchen kolloidalen Lösungen vielfach, z. B. beim Kautschuk beobachtete, schien eine Stütze für die Annahme eines micellaren Aufbaues der Kolloidteilchen zu sein<sup>21)</sup>.

Bei Lösungen von Cellulose und den Poly-celloglucan-dihydraten in Schweizers Reagens liegen kompliziertere Verhältnisse vor, als bei den homöopolaren Molekül-Kolloiden; denn während bei diesen die Moleküle in Lösung durch eine monomolekulare Schicht des Lösungsmittels solvatisiert sind<sup>22)</sup>, tritt hier bei der Lösung von Cellulose eine komplexe Bindung des Kupfers und dann Solvatisation dieses Komplexes ein. Der Lösungsvorgang

<sup>18)</sup> I. Sakurada, B. 63, 2027, Anm. 1 [1930], führt eine Reihe von Arbeiten an, in denen über Beziehungen von Viscosität und Molekulargewicht gesprochen worden ist, ebenso weisen H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. 49, 136 [1930], darauf hin, daß der Zusammenhang zwischen Viscosität und Molekulargewicht schon lange bekannt ist. Die Autoren übersehen dabei, daß in den früheren Arbeiten, die sich mit Untersuchungen der polymeren Kohlehydrate, wie Stärke, Nitro-cellulose, beschäftigten, keine Klarheit zu gewinnen war, weil das Molekulargewicht dieser Produkte sich nicht eindeutig feststellen ließ, und vor allem, weil die Frage nach dem Bau dieser Substanzen nicht geklärt war. H. Mark hat früher selbst bei den Kolloidteilchen der Polysaccharide einen micellaren Aufbau angenommen; dann lassen sich solche Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität nicht ableiten. Erst bei synthetischen Produkten, vergl. B. 59, 3019 [1926], ferner bei Paraffinen, H. Staudinger u. R. Nodzu, B. 63, 721 [1930], Verbindungen mit bekanntem Molekulargewicht, konnte zum erstenmal einwandfrei dieser Zusammenhang nachgewiesen werden, so daß für diese Annahmen eine sichere Grundlage gegeben ist; vergl. B. 62, 2907 Absatz 5 [1929].

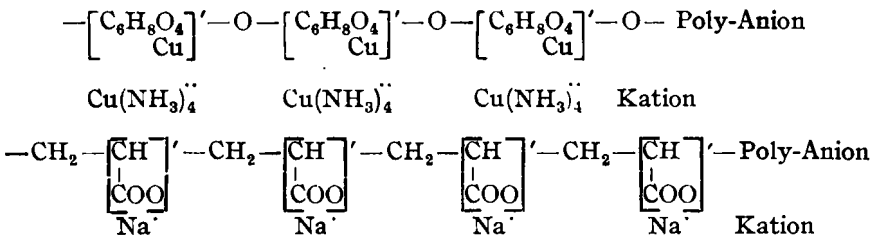
<sup>19)</sup> K. H. Meyer, Ztschr. angew. Chem. 41, 935 [1928]; H. Mark, Naturwiss. 16, 892 [1928].

<sup>20)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929]; H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

<sup>21)</sup> vergl. dazu über Viscositäts-Änderungen an Balata-Lösungen, H. Staudinger u. E. O. Leupold, B. 63, 730 [1930].

<sup>22)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. 62, 2933 [1929].

verläuft weiter derart, daß die Makro-moleküle der Cellulose und nicht Micellen einzeln herausgelöst werden<sup>23)</sup>, wobei jedes Grundmolekül  $C_6H_{10}O_5$  mit einem Atom Kupfer eine komplexe Bindung eingeht<sup>24)</sup>. Daß die Bindung von Kupfer an Cellulose in diesem Verhältnis erfolgt, haben die Untersuchungen von Hess und Mitarbeitern einwandfrei festgestellt. Diese Kupferkomplex-Bindung der Cellulose stellt nach den Untersuchungen von W. Traube<sup>25)</sup> und weiteren Untersuchungen von K. Hess<sup>26)</sup> ein komplexes Anion dar. Die Lösung von Cellulose in Schweizers Reagens ist also die eines heteropolaren Molekül-Kolloids<sup>27)</sup> mit einem hochmolekularen vielwertigen Anion. Die Lösung ist also mit einer solchen von hochmolekularem poly-acrylsaurem Natrium<sup>28)</sup> zu vergleichen, die ebenfalls ein hochmolekulares vielwertiges Anion besitzt:



Bei solchen heteropolaren Molekül-Kolloiden treten starke Solvatisierungen ein, die mit dem  $p_H$ -Gehalt der Lösungen außerordentlich stark wechseln, wie am Beispiel der Poly-acrylsäure und des poly-acrylsauren Natriums gezeigt werden wird<sup>29)</sup>. Es schien deshalb anfangs nicht möglich, quantitative Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht in Lösungen von Poly-celloglucan-dihydraten in Schweizers Reagens zu ermitteln, denn wir dachten, daß die Viscosität nicht nur von der Länge der Moleküle, sondern auch von einer mit der Molekül-Länge wechselnden Solvatation<sup>30)</sup> derselben abhängig wäre.

Tatsächlich liegen aber die Verhältnisse auf Grund unserer Messungen viel einfacher, wenn man unter gleichen Bedingungen arbeitet, also in gleichkonzentrierter Lösung von Schweizers Reagens, und dieses Reagens im Überschuß verwendet, so daß in Lösung immer mehr als 1 Kupfer- auf 1 Glucose-Rest vorhanden ist<sup>31)</sup>. Die Herstellung der Lösungen, sowie alle

<sup>23)</sup> H. Staudinger u. R. Signer, A. **474**, 265; Alfr. J. Stamm, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3047 [1930], vertritt in einer gerade erschienenen Arbeit die gleiche Auffassung.

<sup>24)</sup> Über die Konstitution solcher Kupfer-Komplexsalze vergl. vor allem K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 289, ferner Dose, Ztschr. physikal. Chem. **149**, 279 [1930], D. Mc Gillavry, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 18 [1929].

<sup>25)</sup> W. Traube, B. **54**, 3220 [1921], **55**, 1899 [1922], **56**, 268 [1923].

<sup>26)</sup> K. Hess u. Messmer, A. **435**, 1 [1923]; B. **54**, 834 [1921], **56**, 587 [1923].

<sup>27)</sup> H. Staudinger, B. **62**, 2893 [1929].

<sup>28)</sup> H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107 [1929].

<sup>29)</sup> Unveröffentlichte Versuche von H. W. Kohlschütter u. E. Trommsdorff.

<sup>30)</sup> Die Annahme, daß die Solvatation der Kolloid-Moleküle mit wachsender Länge stark zunimmt, wurde von H. Fikentscher u. H. Mark, Kolloid-Ztschr. **49**, 135 [1929], vertreten.

<sup>31)</sup> Diese Arbeitsweise ist sehr wichtig, um übereinstimmende Werte zu erhalten.

Messungen werden dabei unter völligem Ausschluß von Luft in einer Atmosphäre von peinlichst gereinigtem Stickstoff ausgeführt; denn die Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens sind außerordentlich luft-empfindlich, wie von E. Berl und A. G. Innes<sup>32)</sup> und von vielen anderen Forschern festgestellt wurde. Durch Luft-Sauerstoff werden die Cellulose-Moleküle abgebaut, was sich durch eine Viscositäts-Verminderung bemerkbar macht. Die Messungen wurden in einem Ostwaldschen resp. einem Viscosimeter nach Ubbelohde vorgenommen, das entsprechend umgebaut war, um das Arbeiten unter Stickstoff-Atmosphäre zu ermöglichen<sup>33)</sup>.

#### Viscositäts-Messungen an Lösungen von hemi-kolloiden Poly-celloglucan-dihydraten.

An den im ersten Abschnitt beschriebenen Poly-celloglucan-dihydraten von bekanntem Durchschnitts-Molekulargewicht wurden zuerst Viscositäts-Untersuchungen durchgeführt, um bei diesen hemi-kolloiden Produkten die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht zu ermitteln. Auf Grund derselben sollte aus Viscositäts-Untersuchungen an Cellulose-Lösungen sich das Molekulargewicht der Cellulose bestimmen lassen. Zuerst überzeugten wir uns, daß die Viscosität einer Lösung eines 70-Poly-celloglucan-dihydrats in Schweizers Reagens auch bei längerem Stehen sich nicht ändert, und daß bei diesen hemi-kolloiden Produkten reproduzierbare Viscositäts-Messungen vorgenommen werden können. Dieser Nachweis ist wichtig, da Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens nicht beständig sind und deren Viscosität auch bei völligem Ausschluß der Luft ständig abnimmt.

Tabelle 2.

Prüfung der Beständigkeit der Lösung.  
Einwage 0.2439 g Cu(OH)<sub>2</sub>, 0.2025 g Sbst. in 25 ccm konz. NH<sub>3</sub>.  
Konzentrat. 1/30-mol.; Temperatur 20°.

Zeit	$\eta_{sp}$
1. Tag	0.29
2. Tag	0.27
4. Tag	0.25
5. Tag	0.26 <sup>34)</sup>

Die Lösungen des 70-Poly-celloglucan-dihydrates in Schweizers Reagens gehorchen dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz zum Unterschied von gleichkonzentrierten hochviscosen Lösungen der Cellulose. Also man ist bei diesen Messungen von der Capillarenweite des Viscosimeters und somit von dem Strömungs-Gefälle unabhängig. Die Lösungen der hemi-kolloiden Cellulose verhalten sich also hier wie die der hemi-kolloiden Kohlenwasserstoffe, deren Lösungen ebenfalls dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gehorchen<sup>35)</sup>.

<sup>32)</sup> E. Berl u. A. G. Innes, Ztschr. angew. Chem. **23**, 987 [1910]; R. A. Joyner, Journ. chem. Soc. London **121**, 2395 [1922]; C. **1923**, III 744; K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 316 [1925].

<sup>33)</sup> Die Konstruktion dieses Viscosimeters wird von O. Schweitzer an anderer Stelle beschrieben.

<sup>34)</sup> Diese Abnahme ist unwesentlich und kann vernachlässigt werden.

<sup>35)</sup> H. Staudinger u. W. Heuer, B. **62**, 2933 [1929].

Tabelle 3.

Prüfung der Druck-Abhängigkeit der Lösung eines 70-Poly-celloglucan-dihydrats in Schweizers Reagens.

Konzentration  $\frac{1}{20}$ -mol.; Temperatur 20°.

Druck in cm H <sub>2</sub> O . . . . .	10 cm	20 cm	30 cm	40 cm	50 cm
$\eta_{sp}$ . . . . .	0.272	0.270	0.267	0.264	0.285

Wir prüften weiter die spezifische Viscosität einer sehr verdünnten Lösung des 70-Poly-celloglucan-dihydrates bei verschiedenen Temperaturen. Allerdings konnten diese dabei wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks nicht stark variiert werden<sup>36)</sup>. Die spezifische Viscosität ändert sich merkwürdigerweise, wie bei den homöopolaren Molekül-Kolloiden nicht wesentlich. Die Solvation der gelösten Moleküle muß demnach in einem größeren Temperatur-Gebiet ungefähr die gleiche sein.

Aus der Unveränderlichkeit der  $\eta_{sp}$ -Werte bei verschiedenen Temperaturen kann man weiter den wichtigen Schluß ziehen, daß diese Poly-celloglucan-dihydrate als Moleküle und nicht als Micellen gelöst sind. Denn im letzteren Fall sollte die spezifische Viscosität sich mit der Temperatur stark ändern.

Tabelle 4.

Prüfung der Viscosität eines 70-Poly-celloglucan-dihydrates in Schweizer-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Konzentration  $\frac{1}{20}$ -mol.

Temperatur	$\eta_{sp}$
20°	0.315
0.2°	0.307
20°	0.311
0.2°	0.307
20° nach 15 Stdn.	0.312

Es kann also durch die gleiche Untersuchungs-Methode, die bei den Poly-styrolen und weiter bei den Cellulose-acetaten<sup>37)</sup> angewandt wurde, auch hier der Nachweis für eine molekulare Lösung geführt und die Auffassungen über einen micellaren Bau der Kolloidteilchen wiederlegt werden.

Endlich wurden bei einer größeren Reihe von Poly-celloglucan-dihydraten die  $\eta_{sp}/c$ -Werte in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Diese sind in ganz verdünnten Lösungen bei den hemi-kolloiden Produkten konstant. Bei den höhermolekularen Vertretern, also bei Produkten mit einem Polymerisationsgrad über 150, nimmt  $\eta_{sp}/c$  mit steigender Konzentration zu. Die gleichen Erfahrungen wurden auch bei anderen Molekül-Kolloiden gemacht. Die hemi-kolloiden Produkte gehorchen in einem ziemlich großen Konzentrations-Bereich dem Einsteinschen Gesetz, während bei höhermolekularen Produkten mit steigender Konzentration die Viscosität viel stärker als diese<sup>38)</sup> ansteigt. Diese Abweichungen vom Einsteinschen Gesetz

<sup>36)</sup> Analoge Messungen sollen in komplexen Cupri-äthylendiamin-Lösungen in einem größeren Temperatur-Bereich ausgeführt werden. Über die Lösungen von Cellulose in Cupri-äthylendiamin-Lösungen vergl. W. Traube, B. 55, 1899 [1922], ferner B. 63, 2083 [1930].

<sup>37)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. 63, 2317 [1930].

<sup>38)</sup> vergl. H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. 51, 71 [1930].

bei höhermolekularen Produkten hängen damit zusammen, daß konzentriertere Lösungen nicht Sol-Lösungen, sondern Gel-Lösungen darstellen<sup>39)</sup>.

Tabelle 5.

$\eta_{sp}/c$  einer polymer-homologen Reihe von Poly-celloglucan-dihydraten in verschiedenen Konzentrationen bei 20°.

Mol- gewicht	Poly- merisat.- Grad	$\eta_{sp}$				$\eta_{sp}/c$			
		$1/20^{\circ}$ mol. <sup>40)</sup>	$1/20^{\circ}$ mol. <sup>41)</sup>	$1/40^{\circ}$ mol.	$1/100^{\circ}$ mol.	$1/20^{\circ}$ mol. <sup>40)</sup>	$1/20^{\circ}$ mol. <sup>41)</sup>	$1/40^{\circ}$ mol.	$1/100^{\circ}$ mol.
22400	139	1.32	—	0.72	0.21	26.4	—	28.8	20.8
20000	124	0.96	—	0.59	0.19	19.0	—	23.9	18.7
19200	119	0.79	—	0.47	0.16	15.8	—	18.9	15.9
17500	108	0.55	0.60	0.26	0.11	11.0	12.0	10.5	10.9
13600	84	0.42	0.46	0.20	—	8.4	8.3	7.9	—
11600	72	0.32	0.35	0.16	—	6.4	6.9	6.5	—
11200	69	0.27	0.29	0.14	—	5.4	5.7	5.4	—
7900	49	0.21	0.19	0.12	—	4.0	3.8	4.7	—
5300	32	0.16	0.14	0.08	—	3.2	2.8	3.1	—

Die Konstante  $K_m$  der Poly-celloglucan-dihydrate.

Nach Tabelle 5 zeigen die Lösungen von Poly-celloglucan-dihydraten in Schweizers Reagens, also Lösungen eines hemi-kolloiden heteropolaren Molekül-Kolloids, ungefähr dasselbe Verhalten bei Viscositäts-Messungen, wie die Lösungen von hemi-kolloidem Poly-styrol in Benzol oder Tetralin, also Lösungen von einem hemi-kolloiden homöopolaren Molekül-Kolloid<sup>42)</sup>. Es ist deshalb die Möglichkeit vorhanden, die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht auch hier zu erforschen, nachdem festgestellt ist, daß in niederen Konzentrationen der Ausdruck  $\eta_{sp}/c$  unabhängig von den jeweiligen Versuchs-Bedingungen, also von der Apparaten-Größe, der Temperatur und der gerade gewählten Konzentration ist.

Nach obiger Tabelle hat die Größe  $\eta_{sp}/c$  bei den verschiedenen Poly-celloglucan-dihydraten eine von Substanz zu Substanz wechselnde Größe. Dadurch kann man diese abgebauten Cellulosen charakterisieren, und, wie wir nachher sehen werden, gilt das Gleiche auch für die Cellulose selbst.

Bei Vertretern einer polymer-homologen Reihe von homöopolaren Molekül-Kolloiden stehen diese  $\eta_{sp}/c$ -Werte mit dem Molekulargewicht in folgender einfacher Beziehung:  $\eta_{sp}/c = K_m \cdot M$ <sup>43)</sup>, wobei  $K_m$  eine für eine bestimmte polymer-homologe Reihe und ein bestimmtes Lösungsmittel charakteristische Konstante darstellt. Rechnet man nun ganz analog für

<sup>39)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **63**, 921 [1930].

<sup>40)</sup> Weites Viscosimeter, Capillaren-Durchmesser 0.434 mm; Capillaren-Länge 69 mm.

<sup>41)</sup> Enges Viscosimeter, Capillaren-Durchmesser 0.246 mm; Capillaren-Länge 90 mm. Volumen der während einer Messung durch die Capillare strömenden Flüssigkeit bei beiden: 0.5 ccm.

<sup>42)</sup> Über die Einteilung der Molekül-Kolloide vergl. H. Staudinger, B. **62**, 2898 [1929].

<sup>43)</sup> H. Staudinger, Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930]; H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].



die Poly-celloglucan-dihydrate die Konstante  $K_m$  aus, indem man die in Schweizer-Lösung bestimmten  $\eta_{sp}/c$ -Werte und die nach der Bergmann-Machemerschens Methode bestimmten Molekulargewichte benützt, so schwankt diese Konstante  $K_m$  bei den niedermolekularen Poly-celloglucan-dihydraten vom Polymerisationsgrad 30–100 relativ wenig, wie folgende Tabelle zeigt. Sie hat ungefähr den Wert  $6 \times 10^{-4}$ .

Tabelle 6.

$K_m = \eta_{sp}/c \cdot M$  einer polymer-homologen Reihe von Poly-celloglucan-dihydraten bei verschiedenen Konzentrationen.

Mol-gewicht	Polymerisat.-Grad	$1/20^{\circ}$ mol.	$1/20^{\circ}$ mol.	$1/40^{\circ}$ mol.	$1/100^{\circ}$ mol.
22 400	139	$12.4 \times 10^{-4}$	—	$12.8 \times 10^{-4}$	$9.2 \times 10^{-4}$
20 000	124	$9.5 \times 10^{-4}$	—	$11.9 \times 10^{-4}$	$9.3 \times 10^{-4}$
19 200	119	$8.2 \times 10^{-4}$	—	$9.9 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-4}$
17 500	108	$6.3 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$6.0 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$
13 600	84	$6.2 \times 10^{-4}$	$6.1 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-4}$	—
11 600	72	$5.5 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	$5.6 \times 10^{-4}$	—
11 200	69	$4.8 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$4.7 \times 10^{-4}$	—
7900	49	$5.1 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$6.1 \times 10^{-4}$	—
5 300	32	$6.1 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$5.9 \times 10^{-4}$	—

Dabei ist zu beachten, daß in diesen Cellulose-Abbauprodukten nicht einheitliche Substanzen vorliegen, sondern Gemische von Polymer-homologen. Wie schon früher bei den hemi-kolloiden Poly-indenen ausgeführt wurde<sup>44)</sup>, wird einerseits die Viscosität und andererseits das Durchschnitts-Molekulargewicht eines solchen Gemisches von Polymer-homologen von einem Gehalt an niedermolekularen Produkten ganz verschieden beeinflußt. Das Durchschnitts-Molekulargewicht wird dadurch stark herabgedrückt, während die Viscosität der Lösung noch relativ hoch sein kann, wenn in diesem Gemisch gleichzeitig auch sehr hochmolekulare Vertreter der polymer-homologen Reihe enthalten sind.

Bei sehr hochmolekularen Poly-celloglucan-dihydraten mit einem Polymerisationsgrad über 100 weicht die Konstante ab. Sie ist größer; möglicherweise liegt das daran, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht nach der Bergmann-Machemerschens Methode zu klein gefunden wurde, da diese Produkte, die aus langen Ketten bestehen, auch noch kürzere Ketten enthalten. So ist der Durchschnittswert für das Molekulargewicht gering, während die Viscosität der Lösung in Schweizers Reagens infolge des Gehalts an hochmolekularen Produkten groß ist. Die Konstante  $K_m = 6 \times 10^{-4}$  ist also noch genauer zu bestimmen unter Verwendung möglichst einheitlicher, also gut fraktionierter Produkte. Vor allem ist es dazu nötig, die Bergmann-Machemerschens Methode noch genauer auszuarbeiten. Da aber bei den vorstehenden Versuchen die Konstante bei verschiedenen niedermolekularen Produkten annähernd übereinstimmend gefunden wurde, so kann man annehmen, daß sie in der Größenordnung richtig ist, und so kann sie

<sup>44)</sup> vergl. z. B. H. Staudinger, A. Ashdown, M. Brunner, H. A. Bruson u. S. Wehrli, *Helv. chim. Acta* **12**, 942 [1929].

gebraucht werden, um das Molekulargewicht der Cellulose größenordnungsmäßig zu bestimmen.

Viscositäts-Messungen an Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens.

a) Beständigkeit: Will man auf Grund von Viscositäts-Messungen der Lösungen von nicht abgebauter Cellulose in Schweizers Reagens deren Molekulargewicht bestimmen, so muß vor allem gezeigt werden, daß der Ausdruck  $\eta_{sp}/c$  in ganz verdünnter Lösung konstant ist, also nicht je nach den Versuchs-Bedingungen variiert. Dabei ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten, denn die Viscosität einer Lösung von gereinigter Rohbaumwolle<sup>45)</sup> in Schweizers Reagens nimmt beim Stehen ab, zum Unterschied von derjenigen von Lösungen der hemi-kolloiden Poly-celloglucan-dihydrate; sie wird auch nach 4-wöchigem Stehen nicht konstant, nachdem sie sehr stark abgenommen hat, wie Tabelle 7 zeigt.

Tabelle 7.

Prüfung der Beständigkeit einer Lösung von gereinigter Baumwolle in Schweizers Reagens. Konzentration  $1/40$ -mol. Temp. 20°.

Zeit	$\eta_{sp}$	Zeit	$\eta_{sp}$
1. Tag	42.0	10. Tag	19.8
2. Tag	30.8	11. Tag	19.0
3. Tag	27.5	13. Tag	17.4
4. Tag	24.9	14. Tag	15.8
6. Tag	22.8	21. Tag	9.2
7. Tag	20.8	35. Tag	7.3

Da wir Viscositäts-Änderungen in Lösung auf Änderungen in der Molekülgröße zurückführen, so muß also die Cellulose in Schweizers Reagens schon beim Stehen sehr stark abgebaut werden. Ein oxydativer Abbau der Cellulose durch Luft-Sauerstoff ist dabei ausgeschlossen; denn die Herstellung der Lösung, das Einfüllen derselben in das Viscosimeter und die Messungen selbst wurden in peinlichst gereinigter Stickstoff-Atmosphäre und bei gleicher Temperatur von 20° ausgeführt. Man könnte deshalb vermuten, daß unsere Auffassungen über eine molekulare Lösung der Cellulose unrichtig sind, und daß diese Viscositäts-Änderungen auf einer allmählichen Auflösung von Micellen in einzelne Hauptvalenz-Ketten zurückzuführen sind. So würde dieselbe im Sinne der bekannten Anschauungen von K. H. Meyer und H. Mark<sup>46)</sup> eine Deutung finden.

Die Cellulose ist aber, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, ebenso wie ihre hemi-kolloiden Abbauprodukte in Schweizers Reagens molekular und nicht micellar gelöst. Die primären Kolloidteilchen sind heteropolare Kolloid-Moleküle und nicht solvatisierte Micellen. Die Viscositäts-Änderungen müssen deshalb darauf beruhen, daß die empfindlichen Makro-moleküle der Cellulose schon durch das Kupferoxyd in

<sup>45)</sup> Die Reinigung der Rohbaumwolle wurde nach Vorschrift von Schwalbe, vergl. K. Hess, Chemie der Cellulose, Leipzig 1928, S. 228, vorgenommen.

<sup>46)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. 61, 609 [1928]; z. B. sucht H. Mark, Kolloid-Ztschr. 58, 40 [1930], eine Reihe von röntgenometrischen Beobachtungen an Kupfer-Seide durch das allmähliche Auflösen von Micellen zu erklären.

Schweizers Reagens oxydativ abgebaut werden. Nach längerem Stehen einer solchen Lösung scheidet sich auch aus derselben ein geringer Niederschlag von Kupferoxydul ab. Danach wird die Cellulose durch Schweizers Reagens viel leichter oxydiert als die niedermolekularen Poly-celloglucandihydrate<sup>47)</sup>; dies hängt damit zusammen, daß die langen Moleküle der Cellulose weit empfindlicher sind als die kurzen der abgebauten Cellulosen. Allgemein macht man bei Stoffen, die aus Faden-Molekülen aufgebaut sind, die Erfahrung, daß mit zunehmender Länge der Moleküle trotz gleicher Bauart ihre Empfindlichkeit bedeutend zunimmt.

Wenn man also Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens in verschiedenen Konzentrationen und unter verschiedenen Bedingungen vergleichen will, dann müssen die Viscositäts-Messungen nach gleich langem Stehen der Lösungen bei gleicher Temperatur ausgeführt werden. Daß man unter diesen Bedingungen reproduzierbare Werte erhalten kann, zeigen folgende Versuche der Tabelle 8. Dort wurden verschiedene Proben von Cellulose in  $1/200$ -molaren Lösungen in Schweizers Reagens gemessen, und zwar wurde zum Auflösen in jedem Falle 20 Stdn. bei 20° stehen gelassen.

Tabelle 8.

Viscosität von gereinigter Baumwolle in Schweizers Reagens in  $1/200$ -molarer Lösung bei 20°.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7
$\eta_{sp}$	0.58	0.53	0.53	0.56	0.56	0.57	0.53

Auch in dieser ganz verdünnten Lösung tritt beim längeren Stehen ein Abbau ein.

1. Versuch .....	$\eta_{sp}$ nach 24 Stdn.:	nach weiteren 15 Stdn.:	nach 21 Stdn.:
	0.56	0.38	0.18
2. Versuch .....	$\eta_{sp}$ nach 24-stdg. Stehen:	nach 46 Stdn.:	—
	0.57	0.18	—

b) Viscositäts-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. Mißt man die spezifische Viscosität einer Lösung von Cellulose in Schweizers Reagens bei verschiedenen Temperaturen, so ändert sich dieselbe nicht wesentlich, wenn die Messungen rasch ausgeführt werden. Infolge des oxydativen Abbaus durch das Kupferoxyd ist allerdings die spezifische Viscosität nach dem Abkühlen der Lösung nicht mehr genau die gleiche wie vor dem Erwärmen. Daraus, daß  $\eta_{sp}/c$  bei verschiedenen Temperaturen ungefähr die gleiche Größe hat, kann man schließen, daß die Kolloidteilchen in einem größeren Temperatur-Gebiet innerhalb kurzer Zeit keine Veränderungen erleiden. Danach sind die primären Kolloidteilchen in verdünnter Lösung

<sup>47)</sup> Die Festigkeit und Zähigkeit der hochpolymeren Substanzen nimmt mit zunehmendem Polymerisationsgrad zu, wie in der Reihe der Poly-styrole, der Polyprene und Poly-celloglucan-diacetate festgestellt wurde. Wenn das Gleiche für die Cellulose gilt, so könnte der oxydative Abbau, der beim Stehen von Cellulose in Schweizers Reagens stattfindet, die Festigkeit der Kupfer-Seide ungünstig beeinflussen. Darüber sind noch Versuche zu machen. Für die jetzigen Kupfer-Seiden kommen die Beobachtungen insofern nicht in Betracht, als die heutigen Produkte schon aus stark abgebauten Cellulosen bestehen, da man wohl nie unter völligem Luft-Ausschluß gearbeitet hat.

Makro-moleküle und nicht Micellen, denn bei einem micellaren Bau müßte sich die Viscosität mit steigender Temperatur sofort ändern.

Tabelle 9<sup>48)</sup>.

$\eta_{sp}$  von gereinigter Baumwolle in Schweizer-Lösung bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Temperatur	$1/100$ -mol.	$1/200$ -mol.	$1/300$ -mol.
0.2° ....	0.93	0.50	0.32
10° .....	0.91	0.44	0.31
20° .....	0.94	0.42	0.32
30° .....	0.92	0.40	0.29
0.2° ....	0.85	0.27	0.25

c) Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Konzentriertere Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens zeigen starke Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Darauf hat kürzlich I. Sakurada<sup>49)</sup> aufmerksam gemacht. Er schließt daraus, daß man die Eigenschaften von Cellulose-Lösungen nur mit größter Vorsicht in Zusammenhang mit Konstitutions-Fragen der Cellulose beurteilen sollte.

Bei hochmolekularen Poly-styrolen hat W. Heuer<sup>50)</sup> nachgewiesen, daß diese Abweichungen nur in konzentrierterer Lösung auftreten, daß sie also nur im Gebiet der Gel-Lösung erheblich sind, daß dagegen Sol-Lösungen sich normal verhalten, so daß Viscositäts-Messungen von verschiedenen Produkten unter verschiedenen Bedingungen, also bei verschiedenem Geschwindigkeits-Gefälle<sup>51)</sup>, miteinander verglichen werden können. Gleiches gilt auch für die Cellulose-Lösungen. Die starken Abweichungen treten nur im Gebiet der Gel-Lösung auf. In Sol-Lösung sind sie dagegen sehr gering, und deshalb können dort Messungen verschiedener Produkte verglichen werden. Da die Cellulose-Moleküle, wie nachher gezeigt wird, außerordentlich groß sind, so ist der Wirkungsbereich derselben ein sehr erheblicher. Deshalb wird die Grenzkonzentration einer Cellulose-Lösung in Schweizers Reagens, also die Konzentration, bei der eine Sol-Lösung in eine Gel-Lösung übergeht, schon in sehr verdünnter Lösung erreicht, nämlich bei einer Lösung, die unter  $1/100$ -molar ist. Messungen mit Cellulose-Lösungen müssen deshalb in großer Verdünnung ausgeführt werden. Folgende Tabelle zeigt, daß dann die Viscosität vom Druck nahezu unabhängig ist.

Tabelle 10.

Bestimmung der Druck-Abhängigkeit der Viscosität von verdünnten Lösungen von gereinigter Cellulose in Schweizers Reagens.

Druck in cm Wasser	0 cm	30 cm	50 cm
$1/200$ -mol. ....	0.53	0.53	0.53
$1/100$ -mol. ....	1.52	1.49	1.40

d)  $\eta_{sp}/c$  bei verschiedenen Konzentrationen. Um aus Viscositäts-Messungen Rückschlüsse auf das Molekulargewicht ziehen zu können, ist

<sup>48)</sup> Die Werte, die in dieser Tabelle angegeben sind, sind nicht direkt mit den andern zu vergleichen, da die Baumwolle in der Schweizer-Lösung länger gestanden hatte, als bei den andern Versuchen. Die spezif. Viscosität ist deshalb etwas geringer.

<sup>49)</sup> I. Sakurada, B. 63, 2027 [1930].

<sup>50)</sup> Unveröffentlichte Versuche von W. Heuer.

<sup>51)</sup> vergl. H. Kröpelin, B. 62, 3056 [1929].

es schließlich notwendig zu zeigen, daß in ganz verdünnten Lösungen die spezifische Viscosität proportional mit der Konzentration wächst, daß also  $\eta_{sp}/c$  unabhängig von der zufällig gewählten Konzentration ist, vorausgesetzt natürlich, daß man die Messungen im Gebiet der Sol-Lösungen unternimmt. Man muß hierzu bei der Cellulose, wie gesagt, in einem ganz anderen Konzentrations-Gebiet messen als bei den hemi-kolloiden Abbauprodukten. Dort wurde der  $\eta_{sp}$ -Wert in  $1/20$ - und  $1/40$ -molarer Lösung bestimmt. Bei Cellulose-Lösungen müssen dagegen die Viscositäts-Messungen in  $1/100$ -,  $1/200$ - und  $1/300$ -molarer Lösung ausgeführt werden. Die Übereinstimmung der  $\eta_{sp}/c$ -Werte in verschiedenen Konzentrationen ist dann eine befriedigende, wenn man die Empfindlichkeit dieser Lösung berücksichtigt.

Tabelle II.

$\eta_{sp}$  von gereinigter Baumwolle in Schweizer-Lösung bei verschiedener Konzentration und Temperatur.

Temperatur	$1/100$ -mol. <sup>51a)</sup>	$1/200$ -mol.	$1/300$ -mol.
0.2° . . . .	93	100	96
10° . . . . .	91	88	93
20° . . . . .	94	84	96
30° . . . . .	92	80	87

Der Wert  $\eta_{sp}/c$  ist also eine von den jeweilig gewählten Versuchs-Bedingungen, nämlich von der Konzentration, der Temperatur und den Strömungs-Verhältnissen, unabhängige Größe, solange man im Gebiet ganz verdünnter Lösungen, im Gebiet der Sol-Lösungen, arbeitet. Damit ist die Grundlage für die Berechnung des Molekulargewichts auf Grund von Viscositäts-Messungen gegeben.

#### Über das Molekulargewicht der Cellulose.

Die Cellulose kann man als Endglied der Reihe der Poly-celloglucan-dihydrate auffassen. Allerdings ist bei der Größe des Moleküls der nativen Cellulose nicht festzustellen, ob sich Hydroxylgruppen am Ende der Kette befinden, oder ob nicht evtl. andere Gruppierungen dort vorhanden sind<sup>52)</sup>; denn mit zunehmender Länge des Moleküls wird es immer schwieriger, Endgruppen nachzuweisen. So ist es hier ausgeschlossen, z. B. durch die Bergmann-Machemerschc Methode oder durch die Reduktion von Kupfersalzen Aldehydgruppen einwandfrei festzustellen und so auf chemischem Wege die Molekül-Länge zu bestimmen<sup>53)</sup>.

<sup>51a)</sup> Die Werte in  $1/100$ -mol. Lösung schwanken erheblich. Meistens sind sie beträchtlich höher.

<sup>52)</sup> Über die Möglichkeiten des Baues der Molekül-Kolloide vergl. H. Staudinger, B. 59, 3035 [1926].

<sup>53)</sup> Über die Kupfer-Zahlen der Baumwolle siehe z. B. K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 230. Die abgebauten Cellulosen (z. B. Hydrat-cellulosen) haben bekanntlich weit größere Kupfer-Zahlen, da hier weit kürzere Moleküle vorliegen; vergl. C. G. Schwalbe, B. 40, 1348 [1907]; K. Ost, A. 398, 320 [1913]. Doch kann man weder aus den Kupfer-Zahlen, noch aus den Jod-Zahlen Molekulargewichte der Cellulose berechnen, da dazu die Methoden nicht genügend genau sind. Weiter ist unbekannt, ob nicht auch andere Endgruppen, z. B. COOH-Gruppen, vorhanden sind. Für die oben beschriebenen Poly-celloglucan-dihydrate fällt dieses Bedenken fort, da sie aus Triacetyl-polycelloglucan-diacetaten nach gleichem Verfahren hergestellt wurden. Diese Produkte sind alle polymer-einheitlich. Deshalb liefern hier die Molekulargewichts-Bestimmungen nach Bergmann-Machemer vergleichbare Werte.

Man muß auch hier, wie in anderen Fällen z. B. in der Poly-styrol<sup>54)</sup>- und Polypren-Reihe<sup>55)</sup>, ferner wie in der Reihe der Triacetyl-polycelloglucan-diacetate<sup>56)</sup> so vorgehen, daß man bei hemi-kolloiden Abbauprodukten das Molekulargewicht durch andere Methoden, z. B. durch kryoskopische Methoden oder durch Bestimmung der Endgruppen, feststellt und hier die Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht ermittelt. Mittels der Konstante  $K_m$  kann dann das unbekannte Molekulargewicht der sehr hochmolekularen eukolloiden Produkte bestimmt werden, also der Produkte, bei denen die anderen Methoden zur Feststellung der Molekülgröße versagen.

Dabei ist Voraussetzung, daß die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht, die bei den Hemi-kolloiden gefunden sind, auch bei den höchstmolekularen Produkten noch Gültigkeit haben. Diese Annahme ist deshalb wahrscheinlich, weil der Lösungs-Zustand der kleinen wie der größten Moleküle ganz derselbe ist, wie aus den vorstehenden Viscositäts-Untersuchungen hervorgeht. Die Cellulose und ihre Abbauprodukte sind weiter Glieder einer polymer-homologen Reihe<sup>57)</sup>; der Bau der Moleküle ist also bei allen Produkten ein gleichartiger, sie können mit gleichartigen Stäben von verschiedener Länge verglichen werden<sup>58)</sup>. Bei Lösungen dieser Faden-Moleküle gilt, wie früher ausgeführt wurde, nicht das Einsteinsche Gesetz, nach dem man für gleichkonzentrierte Lösungen verschiedener polymer-homologer Stoffe gleiche Viscosität erwarten sollte, sondern die Viscosität nimmt proportional der Länge der Faden-Moleküle zu. Bei der einfachen Form<sup>59)</sup> dieses Gesetzes ist zu erwarten, daß dieses von relativ kleinen Molekülen auf große ohne allzu starke Abweichungen übertragen werden kann. So kann man auch ohne große Fehler aus den bei relativ niedermolekularen Substanzen ermittelten Zusammenhängen zwischen Gasdichte und Molekulargewicht dasjenige von viel höhermolekularen Verbindungen aus der Gasdichte berechnen und die Abweichungen von den einfachen Gasgesetzen bei höhermolekularen Verbindungen vernachlässigen. So ist eine größenordnungsmäßige Molekulargewichts-Bestimmung der Cellulose aus Viscositäts-Messungen möglich<sup>60)</sup>.

<sup>54)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, B. **63**, 222 [1930].

<sup>55)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. **63**, 734 [1930].

<sup>56)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2331 [1930].

<sup>57)</sup> Möglicherweise gibt es mehrere polymer-homologe Reihen, ähnlich wie bei den Poly-oxymethylenen, wo man zwischen Poly-oxymethylen-dihydraten und Poly-oxymethylen-dimethyläthern zu unterscheiden hat, vergl. Helv. chim. Acta **8**, 68 [1925] und A. **474**, 145 [1929]. So könnten natürlich auch bei der Cellulose polymer-homologe Reihen von Hydraten, Äthern oder Carbonsäuren existieren. Bei den Viscositäts-Messungen kommt es auf die Länge des Moleküls, nicht auf die Endgruppen an, und deshalb können Unterschiede in den Endgruppen, die möglicherweise bei Abbau-Reaktionen der Cellulose (z. B. bei enzymatischen Reaktionen) bedeutungsvoll sind, vernachlässigt werden. <sup>58)</sup> vergl. Ztschr. physikal. Chem. **126**, 435 [1927].

<sup>59)</sup> vergl. Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

<sup>60)</sup> Dabei kann allerdings eine Schwierigkeit auftreten, die auch für andere Molekül-Kolloide gilt: die obige Konstante wurde für Poly-celloglucan-dihydrate bestimmt, also für Moleküle, die einfache Faden-Moleküle sind. Bei hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, wie bei den Poly-styrolen, ist es nicht ausgeschlossen, daß dieselben hochmolekulare Ringe, also Doppelfäden, darstellen. Diese Möglichkeit liegt auch bei der Cellulose vor; da aber schon beim Lösen der Cellulose in Schweizers Reagens ein oxydativer Abbau eintritt, so sind die gelösten Cellulose-Moleküle voraussichtlich einfache Faden-Moleküle. Die Endgruppen derselben sind in diesem Fall nicht Aldehydgruppen, sondern COOH-Gruppen, was aber bei der Länge des Moleküls für die Viscosität belanglos ist. Man kann also für die Berechnung des Molekulargewichts der Cellulose annehmen, daß sie das Endglied in der Reihe der Poly-celloglucan-dihydrate ist.

Berechnet man aus den  $\eta_{sp}/c$ -Werten das Molekulargewicht mittels der früher aufgefundenen Konstante  $K_m = 6 \times 10^{-4}$  nach der Gleichung:  $M = \eta_{sp}/c \cdot K_m$ , so ergeben sich für eine Reihe Cellulosen folgende Werte:

Tabelle 12.

Molekulargewichte verschiedener Cellulose-Präparate.

Substanz <sup>60a)</sup>	$\eta_{sp}$ ( $^{1/200}$ -mol.)		$\eta_{sp}/c$		Mol.-Gew. M = $\eta_{sp}/c \cdot K_m$	Poly- merisat.- Grad ca.
	Einw. I	Einw. II	Einw. I	Einw. II		
Gereinigte Baumwolle.	0.56	0.56	112	112	190 000	1200
Mercerisiert. Baum- wolle, $1\frac{1}{2}$ Stdn. 0°, 12-proz. Lauge ....	0.41	0.41	82	82	140 000	850
Mercerisiert. Baum- wolle, $\frac{1}{2}$ Stde. 0°, 12-proz. Lauge ....	0.41	0.37	82	74	135 000	850
Sulfit-Cellulose						
Wuppermann ...	0.28	0.23	56	46	80 000	500
Sulfit-Cellulose Neu- stadt .....	0.185	0.195	37	39	65 000	400
Bemberg-Cellulose aus Spinnlösung....	0.16	0.13	32	26	50 000	300
Bemberg-Seide V 120/24 Zerreifestig- keit trocken 141 ..	0.11	0.085	22	17	35 000	200
Bemberg-Seide ED 120/100 Zerrei- festigk. trocken 407.	0.11	—	22	—	35 000	200

Das Molekulargewicht der verschiedenen Cellulosen schwankt sehr stark; je nach der Reinigungs-Methode findet ein mehr oder weniger tiefgreifender Abbau des Cellulose-Moleküls statt. So sind die Kupfer-Seiden sehr erheblich abgebaut, etwas weniger der Sulfit-Zellstoff. Ein geringer Abbau tritt schon bei der Mercerisation ein. Das höchste Molekulargewicht hat die unter vorsichtigen Bedingungen gereinigte Baumwolle. Hier sind mehr als 1000 Grundmoleküle in einer langen Kette gebunden. In dieser Schweizer-Lösung sind also Cellulose-Moleküle gelöst, die eine ähnliche Größe haben, wie die Kautschuk-Moleküle<sup>61)</sup>. Die Cellulose-Moleküle sind Fäden zu vergleichen, die einen Durchmesser von 7–10 Å und eine Länge von ca. 5000 Å besitzen. Wir nehmen an, daß die Moleküle in Lösung in einer Schwingungs-Mittellage dieselbe Gestalt besitzen, wie im kristallisierten Zustand, also fadenförmig sind.

Das Molekulargewicht der nativen Cellulose ist damit noch nicht festgestellt; denn im vorigen Kapitel wurde angeführt, daß das Cellulose-Molekül schon durch die Schweizer-Lösung oxydiert und abgebaut wird. Dieser oxydative Abbau ist natürlich bei Beginn der Reaktion am größten, so daß

<sup>60a)</sup> Für die liebenswürdige Überlassung der Präparate danken wir den Direktionen der erwähnten Firmen auf das beste.

<sup>61)</sup> vergl. B. 63, 921 [1930].

die native Cellulose noch höhermolekular sein wird<sup>62</sup>). Dabei ist es auf Grund der angeführten Untersuchungen nicht etwa nur eine Frage der Nomenklatur, ob man die primären Kolloidteilchen, deren Größe durch Viscositätsmessungen ermittelt ist, als Moleküle der Cellulose bezeichnen will, oder wie früher als Micellen; denn Micellen und Moleküle sind etwas Grundverschiedenes<sup>63</sup>). Da nachgewiesen ist, daß in Cellulose-Lösungen Moleküle vorliegen, so ist mit Obigem das Molekulargewicht der gelösten Cellulose größenordnungsmäßig bestimmt.

Daß die native Cellulose aus außerordentlich großen Molekülen aufgebaut ist, darauf konnten H. Staudinger und H. Freudenberger mit großer Sicherheit schließen<sup>64</sup>); denn das höchstmolekulare Spaltstück beim acetolytischen Abbau der Cellulose hatte einen Polymerisationsgrad von 150. Bei Beginn des acetolytischen Abbaus ist dabei die Spaltung der Cellulose-Moleküle eine besonders intensive, da längere Moleküle viel leichter verkrackt werden als kürzere. Deshalb konnte schon aus diesen früheren Versuchen der Schluß auf ein sehr hohes Molekulargewicht der Cellulose gezogen werden. Dieser findet durch die viscosimetrischen Messungen von Cellulose-Lösungen in Schweizers Reagens eine Bestätigung.

Das Molekulargewicht der Cellulose ist also weit größer, als es von E. Heuser<sup>65</sup>) auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen von Methylcellulosen und von K. H. Meyer und H. Mark<sup>66</sup>) auf Grund von Bestimmungen der Krystallit-Größe abgeschätzt wurde. Diese Autoren nehmen einen Polymerisationsgrad von 100—150 an. Cellulosen mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 16000—24000 haben aber ganz andere Eigenschaften; es sind die eingangs beschriebenen abgebauten Cellulosen (Hydratcellulosen), die hemi-kolloiden Charakter haben<sup>67</sup>).

Aus den Fehlschlüssen von K. H. Meyer und H. Mark ergibt sich, daß röntgenographische Methoden gerade in der wichtigsten Frage der Konstitutions-Aufklärung der Cellulose, nämlich der der Feststellung des Durchschnitts-Molekulargewichts, keinen Entscheid<sup>68</sup>) bringen. Sie versagen also im entscheidendsten Punkt; denn die Frage nach dem Molekulargewicht ist weitaus die wichtigste, da die merkwürdigen physikalischen Eigenschaften der Hochpolymeren, z. B. ihre Festigkeit,

<sup>62</sup>) Beim Kautschuk liegen die Verhältnisse ganz ähnlich: Der nach Pummerer gereinigte Kautschuk, der schon abgebaut ist, hat einen Polymerisationsgrad von ca. 1000. Der Polymerisationsgrad des natürlichen Kautschuks ist noch höher, aber vorläufig nicht bestimmbar (unveröffentlichte Versuche von H. Bondy).

<sup>63</sup>) vergl. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem. **42**, 70 [1929].

<sup>64</sup>) B. **63**, 2331 [1930].

<sup>65</sup>) Ztschr. Elektrochem. **31**, 498 [1925]; E. Heuser u. N. Hiemer, Cellulose-Chemie **6**, 101, 125, 153 [1925].

<sup>66</sup>) B. **61**, 593 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **2**, 128 [1929].

<sup>67</sup>) In einer eben erschienenen Arbeit nimmt Stamm auf Grund von Versuchen der Sedimentierung in der Svedberg-Zentrifuge ein Molekulargewicht von 50000 an, vergl. Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3047 [1930].

<sup>68</sup>) Hierauf wurde auch bei der Untersuchung der Poly-oxymethylene hingewiesen, vergl. Ztschr. physikal. Chem. **126**, 425 [1927]. Es wird bei der Beurteilung der Arbeiten von K. H. Meyer und H. Mark häufig übersehen, daß ihre Angaben über die Länge der Hauptvalenz-Ketten wesentlich durch röntgenographische Untersuchungen belegt werden. Sonst sind keine experimentellen Belege für die Länge der Hauptvalenz-Ketten der Cellulose von diesen Autoren beigebracht.



die auffallende Viscosität ihrer kolloiden Lösungen usw. gerade von der Molekülgröße abhängen.

Röntgenographische Untersuchungen können nur in die Krystall-Struktur eindringen. Sie vermitteln ein Bild über die Lagerung der langen Ketten-Moleküle im Krystall<sup>69)</sup>. Sie sind weiter geeignet, die topochemischen Veränderungen am Cellulose-Krystall aufzuklären<sup>70)</sup>, also chemische Reaktionen an der Cellulose unter Erhaltung der Faser-Struktur, wie sie zuerst von R. O. Herzog<sup>71)</sup> aufgefunden worden sind.

Unterschiede in der Molekül-Länge kann man dagegen durch röntgenographische Untersuchungen nicht auffinden, wenn die Faden-Moleküle sehr lang sind. Faden-Moleküle gleicher Bauart, aber ungleicher Länge können krystallisieren. Daß die Lücken in dem Gitter, die durch die Molekül-Enden hervorgerufen werden, je nach der Länge der Moleküle verschiedenartig verteilt sind, entzieht sich der röntgenographischen Untersuchung. Um ein Bild zu gebrauchen, so können gleichartig geformte lange Stäbe gleichartig gebündelt werden, und es ist dabei einerlei, ob diese Stäbe länger oder kürzer sind.

Die Krystallisation der Cellulose gab K. H. Meyer und H. Mark<sup>72)</sup> früher Anlaß, den Aufbau derselben micellar aufzufassen. Sie nahmen dabei an, daß diese Micellen in unveränderter Größe in Lösung auftreten. Nachdem nun nachgewiesen ist, daß in der Lösung der Cellulose Makro-moleküle enthalten sind, ist diese Auffassung zu ändern. Die Krystallisation erfolgt dadurch, daß die langen Moleküle sich parallel lagern. Diese Auffassung des Krystallisations-Vorgangs steht mit allen Erfahrungen bei synthetischen Hochpolymeren im Einklang. Speziell bei Poly-äthylenoxyden wurde nachgewiesen, daß die in Lösungen enthaltenen langen Faden-Moleküle beim Abdunsten des Lösungsmittels durch Parallellagerung eine krystallisierte Substanz geben<sup>73)</sup>. Auch die Krystallisation der Guttapercha ist in ganz gleicher Weise zu erklären<sup>74)</sup>. Die Krystallisationsfähigkeit einer Substanz steht also mit dem Aufbau aus großen Molekülen nicht im Widerspruch.

#### Über die Natur der kolloiden Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens.

Bisher nahm man bei Cellulosen und anderen hochmolekularen Substanzen einen micellaren Bau an; denn dadurch schien sich außer einer Erklärung für die Krystallisation auch ein Verständnis für deren merkwürdige physikalische Eigenschaften zu ergeben, für ihre Quellungs-fähigkeit und die hohe Viscosität der Lösungen. Nimmt man an, daß die hochmolekularen und niedermolekularen organischen Substanzen das gleiche Bauprinzip haben, daß also beide aus Molekülen gleicher Art, aber verschiedener Länge aufgebaut sind, so bleibt scheinbar der große Unterschied in ihrem Ver-

<sup>69)</sup> H. Staudinger u. R. Signer, Über den Krystallbau hochpolymerer Verbindungen, Ztschr. Krystallogr. **70**, 193 [1929].

<sup>70)</sup> Daß für hochpolymere Substanzen topochemische Reaktionen charakteristisch sind, darauf wurde schon früher aufmerksam gemacht, vergl. H. Staudinger, B. **59**, 3028 [1926]. <sup>71)</sup> R. O. Herzog, Journ. physical Chem. **80**, 450 [1926].

<sup>72)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 593 [1928].

<sup>73)</sup> H. Staudinger u. O. Schweitzer, B. **62**, 2400 [1929].

<sup>74)</sup> H. Staudinger, B. **63**, 927 [1930].

halten ungeklärt, der u. a. darin besteht, daß die niedermolekularen Substanzen ohne Quellungs-Erscheinungen sich zu niederviscosen Lösungen auflösen im Gegensatz zu hochmolekularen Substanzen gleicher Bauart, die beim Lösen stark quellen.

Es wurde aber in früheren Arbeiten gezeigt<sup>75)</sup>, daß dieser Widerspruch verschwindet, wenn man beachtet, daß der Wirkungsbereich der gelösten Faden-Moleküle weit größer ist, als der eigentlichen Größe der Moleküle entspricht. Stellt man gleichkonzentrierte Lösungen von hoch- und niedermolekularen polymer-homologen Substanzen her, so nimmt die Zahl der gelösten Moleküle proportional ihrer Größe ab, der Wirkungsbereich nimmt dagegen mit dem Quadrat ihrer Länge zu. Deshalb beanspruchen die weniger zahlreichen, sehr langen Moleküle einer hochmolekularen Substanz ein weit größeres Volumen in der Lösung als die zahlreicheren einer niedermolekularen. Diese Beziehungen zwischen Wirkungsbereich und Molekül-Länge ergeben sich notwendig aus der experimentellen Beobachtung, daß die Viscosität gleichkonzentrierter Lösungen von polymer-homologen Verbindungen proportional der Molekül-Länge zunimmt. Infolge des großen Wirkungsbereiches der Makromoleküle sind relativ verdünnte, 1–2-proz. Lösungen von hochmolekularen Substanzen keine eigentlichen Lösungen mehr; denn der Gesamt-Wirkungsbereich der Moleküle ist größer, als das zur Verfügung stehende Volumen der Lösung. Wir haben also hier einen eigentümlichen Lösungszustand, der sich bei niedermolekularen Verbindungen nicht vorfindet. Die großen Moleküle sind zwar gelöst, aber sie sind nicht frei beweglich. Die Lösungen stellen keine Sol-Lösungen, sondern Gel-Lösungen dar, und damit hängt die hohe Viscosität dieser Lösungen zusammen.

Ähnliche Verhältnisse, wie sie bei Kautschuk- und Poly-styrol-Lösungen, sowie bei Lösungen von Acetyl-cellulose sich vorfinden<sup>76)</sup>, sind auch in Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens vorhanden. Zwar läßt sich hier eine entsprechende Berechnung des Wirkungsbereiches der Moleküle nicht genau durchführen, da der Solvatationsgrad der komplexen Kupfer-cellulose-Anionen nicht bekannt ist, und damit der Durchmesser der Moleküle nicht bestimmt werden kann<sup>77)</sup>. Um aber ein ungefähres Bild zu geben, wie mit zunehmender Länge der Cellulose-Moleküle sich deren Wirkungsbereich ändert, und wie damit auch der Charakter der Lösung beeinflußt wird, wurden entsprechende Berechnungen für Cellulose-Moleküle verschiedener Länge ausgeführt. Dabei wurden Dimensionen des Glucose-Restes zugrunde gelegt, wie sie sich aus den Arbeiten von Sponsler und Dore<sup>78)</sup>, sowie von K. H. Meyer und H. Mark<sup>79)</sup> ergeben. Die Länge des Glucose-Restes wird also zu 5.2 Å, die Breite zu 7.5 Å angenommen. Der Wirkungsbereich eines Cellulose-Moleküls berechnet sich nach folgender Formel, wobei X den Polymerisationsgrad darstellt:

$$\text{Wirkungsbereich} = (5.2/2 \cdot X)^2 \pi \cdot 7.5.$$

<sup>75)</sup> H. Staudinger, B. **63**, 929 [1930]; Kolloid-Ztschr. **51**, 71 [1930].

<sup>76)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. Freudenberger, B. **63**, 2339 [1930].

<sup>77)</sup> Es muß weiter bei den folgenden Berechnungen davon abgesehen werden, daß bei heteropolaren Kolloid-Molekülen infolge der elektrischen Ladungen der hochmolekularen Ionen viel kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als bei homöopolaren Kolloid-Molekülen.

<sup>78)</sup> Colloid symposium monograph **126**, 174 [1926]; vergl. die Übersetzung dieser Arbeit in Cellulose-Chemie **11**, 186 [1930].

<sup>79)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, B. **61**, 593 [1928].

Dabei ist der Wirkungsbereich der Cellulose-Moleküle in Schweizers Reagens sicher weit größer, und die Grenz-Konzentrationen, also diejenigen, bei denen eine Sol-Lösung in eine Gel-Lösung übergeht, liegen im Gebiet noch verdünnterer Lösungen, als nach untenstehender Tabelle.

Tabelle 13.

Produkt	Mol.-Gew.	Polymerisat.-Grad	Zahl der Moleküle in 1 cem einer 0,1-mol. Lösung	Wirkungsbereich eines Moleküls in Å	Wirkungsbereich aller Moleküle in 1 cem einer 0,1-mol. Lösung	Wirkungsbereich als % des Gesamtvolumens	„Grenz-konzentration“ Übergang einer echten Lösung in Gel-Lösung bei Konzentration	
							in Mol.	in %
Baumwoll-Cellulose ...	162 000	1000	$6 \times 10^{16}$	$1.6 \times 10^8$	$9.6 \times 10^{24}$	960	0.01	0.16
Mercerisiert. Cellulose ...	81 000	500	$1.2 \times 10^{17}$	$4.0 \times 10^7$	$4.8 \times 10^{24}$	480	0.02	0.32
Abgebaut. Cellulose ...	16 200	100	$6 \times 10^{17}$	$1.6 \times 10^6$	$9.6 \times 10^{23}$	96	0.1	1.6
Cellulose-	} 8 100	} 50	$1.2 \times 10^{18}$	$4.0 \times 10^5$	$4.8 \times 10^{23}$	48	0.2	3.2
Dextrin ...								

Aus der Tabelle 13 ergibt sich, daß schon sehr niederprozentige, ca. 0.2-proz. Lösungen von Cellulose in Schweizers Reagens keine Sol-Lösungen, sondern Gel-Lösungen sind. Damit hängt die hohe Viscosität und der abnorme Viscositäts-Anstieg von höherkonzentrierten Lösungen zusammen; denn in der Gel-Lösung steigt die Viscosität nicht proportional der Konzentration, sondern weit stärker, da die Behinderung der Moleküle sehr stark zunimmt. Konzentriertere Lösungen, wie sie z. B. in Spinnlösungen vorliegen, zeigen deshalb die auffallende hohe Viscosität, weil hier schon hochkonzentrierte Gel-Lösungen vorhanden sind.

Diese Gel-Lösungen zeigen Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Bei zunehmendem Druck nimmt die Fließgeschwindigkeit der Lösung schneller zu, als man es nach diesem Gesetz erwarten sollte. Dies beruht darauf, daß sich die langen Moleküle bei der Strömung parallel lagern, und daß deshalb der Widerstand, den diese Moleküle der Strömung entgegensetzen, geringer wird<sup>80)</sup>. Diese abnormen Viscositäts-Erscheinungen treten nur bei sehr hochmolekularen Substanzen auf. Nach den Beobachtungen bei Polystyrolen und Polyrenen treten sie erst bei Verbindungen mit einem Molekulargewicht über 50000 stark in Erscheinung. Die Moleküle müssen also eine Länge von über 1000 Å besitzen, damit anomale Viscositäts-Erscheinungen in Lösung auftreten. Je länger die Moleküle sind, um so stärker sind diese Abweichungen. Dies wurde bei polymer-homologen Polystyrolen<sup>81)</sup> und Polyrenen<sup>82)</sup> nachgewiesen. Diese Abweichungen vom

<sup>80)</sup> Daß bei zunehmender Strömung eine immer stärkere Parallel-Lagerung der langen Moleküle eintritt, geht aus den Untersuchungen von R. Signer, Ztschr. physikal. Chem. 150, 257 [1930], über die Strömungs-Doppelbrechung der Molekül-Kolloide hervor.

<sup>81)</sup> H. Staudinger u. H. Machemer, B. 62, 2921 [1929]; vergl. auch die graphische Darstellung Ztschr. Kolloidchem. 51, 87 [1930].

<sup>82)</sup> vergl. H. Staudinger u. H. F. Bondy, B. 63, 728 [1930].

Hagen-Poiseuilleschen Gesetz wurden deshalb als makro-molekulare Viscositäts-Erscheinung bezeichnet. Gleiches beobachtet man bei der Cellulose. Die stark abgebauten Cellulosen, die niederviscose Lösungen geben, zeigen geringe Abweichungen vom Hagen-Poiseuilleschen Gesetz. Bei hochviscosen Lösungen sehr hochmolekularer, nicht abgebauter Cellulosen sind die Abweichungen besonders stark. Die Beobachtungen von I. Sakurada<sup>83)</sup> finden also eine sehr einfache Erklärung. Sie stehen in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Poly-styrolen und Balata. Gerade das abnorme Verhalten der Cellulose-Lösungen ist ein neuer Beweis, daß die Cellulose-Moleküle dort sehr groß sind, und daß sie eine Länge von über 1000 Å besitzen. Die Ansicht von I. Sakurada, daß man infolge des abnormen Verhaltens von Cellulose-Lösungen keine Rückschlüsse aus Viscositäts-Messungen auf die Molekül-Länge ziehen könne, ist also unberechtigt.

#### Quellung der Cellulose<sup>84)</sup>.

Bei Poly-styrolen<sup>85)</sup> und Polyprenen wurde nachgewiesen, daß Quellungen nur bei den höchstmolekularen Stoffen eintreten, nicht bei denen mit hemi-kolloidem Charakter. Gleiche Beobachtungen ergeben sich auch beim Lösen von hoch- und niedermolekularen Cellulose-acetaten, Cellulose-äthern und -estern in organischen Lösungsmitteln, weiter beim Lösen von Cellulosen und abgebauten Cellulosen in Schweizers Reagens. Die stark abgebauten Cellulosen lösen sich, ohne stark zu quellen, im Gegensatz zu hochmolekularen Cellulosen. Diese Beobachtungen lassen sich in allen Fällen gleichartig erklären. Bei hemi-kolloiden Produkten werden die relativ kleinen Moleküle rasch herausgelöst, bevor das Lösungsmittel in das Innere der festen Substanz eindringen kann. Bei den eukolloiden Produkten gehen die Makro-moleküle sehr langsam in Lösung. So kann das Lösungsmittel zwischen die langen Moleküle eindringen, bevor die äußeren Moleküle gelöst sind. Die so hervorgerufene Quellung beruht auf einem Zusammenwirken von einer Reihe von Faktoren. Bei diesen makro-molekularen Substanzen sind die zwischen-molekularen Kräfte viel größer, als bei den niedermolekularen. Dadurch sind sie besonders schwer löslich. Die Geschwindigkeit, mit der ein solvatisiertes Molekül in das Lösungsmittel diffundiert, ist bei makro-molekularen Substanzen besonders gering. Bei hemi-kolloiden Substanzen wandert das solvatisierte Molekül schnell weg, und so kann der Lösungsvorgang rasch weiter gehen. Bei den makro-molekularen Substanzen bildet sich um den festen Stoff eine Schicht einer hochkonzentrierten Gel-Lösung, in der der Diffusionsvorgang infolge der gegenseitigen Behinderung der Moleküle verlangsamt wird. Der große Wirkungsbereich der Moleküle unterstützt also den Quellungsvorgang.

Im ersten Stadium der Quellung ist dabei die Parallel-orientierung der Moleküle, wie sie in der festen Substanz vorhanden ist, noch nicht verloren gegangen. Die Moleküle werden nur durch das dazwischen dringende Lösungsmittel von einander entfernt. Es liegt dann noch ein festes Gel vor, das allmählich in eine Gel-Lösung übergeht, in der die Moleküle Beweglichkeit haben, aber sich noch gegenseitig stören.

<sup>83)</sup> I. Sakurada, B. 63, 2027 [1930].

<sup>84)</sup> vergl. Micellartheorie u. Quellung d. Cellulose von J. R. Katz in „Chemie d. Cellulose“ von K. Hess.

<sup>85)</sup> B. 62, 251 [1929].

Die Quellung ist also kein Beweis dafür, daß hochmolekulare Stoffe micellar gebaut sind, wie man vielfach angenommen hat. Sie ist vielmehr mit dem Aufbau der Cellulose aus langen Molekülen gut vereinbar<sup>86)</sup>.

#### Chemische Umsetzungen an Makro-molekülen der Cellulose.

Die für das Verständnis der hochmolekularen Substanzen wichtigste Eigenschaft der Makro-moleküle ist ihre besondere Empfindlichkeit im Vergleich zu kleineren Molekülen der gleichen Bauart, also in derselben polymer-homologen Reihe<sup>87)</sup>. Die Bindungen der Atome zu Ketten verschiedener Länge sind bei polymer-homologen Produkten scheinbar gleichartig. Man sollte danach keinen Unterschied in der Beständigkeit der Verbindungen mit wachsender Molekül-Länge erwarten. Tatsächlich ist das nicht der Fall, und dies zeigen schon die einfachsten Beispiele. Bekanntlich nimmt die Unbeständigkeit der Paraffine mit wachsender Molekül-Länge zu. Die Kohlenstoff-Bindungen in Äthan und Propan werden erst bei viel höherer Temperatur gesprengt, als die Kohlenstoff-Bindungen des Dimyrcyls, das relativ leicht verkrackt wird. Auch in den polymer-homologen Reihen der Poly-oxymethylene<sup>88)</sup>, der Poly-styrole<sup>89)</sup> und der Polyprene<sup>90)</sup> beobachtet man eine starke Abnahme in der Beständigkeit der Kette mit zunehmender Kettenlänge.

Diese Veränderung der Beständigkeit der Moleküle bei gleichartiger Bauart mit zunehmender Länge kann man durch folgendes Beispiel illustrieren: lange, dünne Stäbe von dem gleichen Durchmesser, aber unterschiedlicher Länge haben eine ganz verschiedene Zerbrechlichkeit; die Dimensionen eines Cellulose-Moleküls vom Polymerisationsgrad 1000 wären hiernach diejenigen eines Stabes, der 10 m lang und nur 1 cm dick ist. Ein Hemi-kolloid-Molekül vom Polymerisationsgrad 100 wird dagegen durch einen Stab von nur 1 m Länge mit dem gleichen Durchmesser zu veranschaulichen sein. Die großen Unterschiede in der Stabilität der beiden Stäbe veranschaulichen die Unterschiede in der Beständigkeit der Makro-moleküle und der Hemi-kolloid-Moleküle. Der Vergleich ist natürlich sehr roh. Eine stäbchenförmige Anordnung der Atome ist die stabilste Mittellage, die sich bei den Faden-Molekülen immer wieder zurückbildet, wenn Teile der Faden-Moleküle infolge der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome aus ihrer Ursprungslage abgelenkt sind. Je länger aber die Moleküle sind, umso leichter führen solche Schwingungen von Teilen des Moleküls zu einem Zerreißen der Kette.

Die Makro-moleküle werden also außerordentlich leicht verkrackt. Dies macht sich in Viscositäts-Änderungen der Lösung bemerkbar. So sind Viscositäts-Messungen das einfachste Mittel, um diese chemischen Umsetzungen, die an Makro-molekülen vor sich gehen, nachzuweisen.

<sup>86)</sup> vergl. J. Katz, Kolloidchem. Beih. **9**, 1 [1917].

<sup>87)</sup> B. **59**, 3042 [1926], **62**, 2897 [1929].

<sup>88)</sup> So konnte W. Kern zeigen, daß Poly-oxymethylen-Moleküle von einem Polymerisationsgrad 1000 in Lösung nicht mehr existieren können, da die Moleküle zu unbeständig sind. Eukolloide Lösungen der Poly-oxymethylene sind so nicht möglich.

<sup>89)</sup> B. **62**, 2912 [1929].

<sup>90)</sup> A. **468**, 1 [1929].

Diese Veränderungen an Makro-molekülen treten aber nur auf, wenn diese gelöst sind, nicht aber in der festen Substanz. Gleiches wurde schon beim Poly-styrol und beim Kautschuk beobachtet. In der festen Substanz, also in der Cellulose-Faser, wie im festen Poly-styrol und Kautschuk sind die Moleküle nicht beweglich<sup>91)</sup>. Sie sind hier parallel gelagert und dadurch stabil. Deshalb tritt die besondere Empfindlichkeit der makro-molekularen Substanzen in festem Zustand nicht so stark in Erscheinung.

Sind die Makro-moleküle dagegen gelöst, so werden sie schon beim Erhitzen der Lösungen sehr leicht verkrackt. Sie werden weiter durch Oxydationsmittel abgebaut. Der Unterschied in der Beständigkeit der makro-molekularen und der hemi-kolloiden Cellulose zeigt sich ja schon, wie oben erwähnt, im Verhalten gegen Kupferoxyd in Schweizers Reagens, wobei nur die erstere stark oxydiert wird. Diese Oxydationen von Cellulosen treten hauptsächlich in alkalischer Lösung auf. Es ist bekannt, daß organische hydroxyl-haltige Substanzen in alkalischer Lösung autoxydabler sind, als in saurer.

Die Technik hat sich dieses Abbaues schon öfters bedient, um Cellulosen in Schweizers Reagens schnell in Lösung zu bringen; sie werden viel rascher gelöst, wenn man Luft einpreßt, oder wenn man die Mercerisierung bei Gegenwart von Luft vornimmt. Dabei muß ein starker Abbau der Cellulose mit in Kauf genommen werden. Infolge der leichten Löslichkeit dieser abgebauten niedermolekularen Cellulosen gegenüber den hochmolekularen kann viel rascher gearbeitet werden, aber allerdings auf Kosten der Festigkeit der Faser, welche voraussichtlich mit wachsender Molekül-Länge der Cellulose zunimmt<sup>92)</sup>.

Von I. Sakurada<sup>93)</sup> wurde die Löslichkeit einer großen Reihe von Cellulosen in Schweizers Reagens untersucht. Seine Resultate lassen sich mit den neuen Anschauungen sehr leicht deuten. Es handelt sich bei diesen verschiedenen Cellulosen um Produkte von ganz verschiedenem Polymerisationsgrad. Beim Reinigen der Cellulose mit Chlordioxyd nach dem Verfahren von E. Schmidt<sup>94)</sup>, ferner beim Bleichen, hauptsächlich aber bei Herstellung der Kupfer-Seide und der Viscose tritt ein starker Abbau des Cellulose-Moleküls ein. Je kleiner diese Moleküle sind, umso geringer sind die zwischen-molekularen Kräfte zwischen den Ketten, und umso leichter gehen sie in Lösung.

In saurer Lösung werden die Cellulose-Ketten noch leichter, als in alkalischer Lösung gespalten. Ihre Aufspaltung kann mit der der Poly-oxy-methylen-Ketten verglichen werden<sup>95)</sup>.

Bei allen Veresterungen der Cellulose werden deshalb immer stark abgebaute Produkte erhalten, da primär eine Spaltung der Kette durch die Säure eintritt. Die höchstmolekularen Produkte können hier gewonnen werden, wenn die Veresterung an der Faser, also durch eine topochemische Reaktion, vorgenommen wird. Aber auch hier wird das Cellulose-Molekül verkleinert, obwohl es nicht gelöst wird, durch einen topochemischen Abbau, über den in einer späteren Arbeit berichtet wird.

<sup>91)</sup> vergl. H. Staudinger, B. **62**, 2901 [1929].

<sup>92)</sup> Darüber sind noch Versuche im Gange.

<sup>93)</sup> vergl. I. Sakurada, B. **63**, 2027 [1930].

<sup>94)</sup> vergl. E. Schmidt, B. **57**, 1834 [1924].

<sup>95)</sup> vergl. Staudinger u. Lüthy, Helv. chim. Acta **8**, 41 [1925].

## Zur Konstitution der nativen Cellulose.

Es ist hiermit gezeigt, daß die Cellulose wie der Kautschuk aus Makromolekülen aufgebaut ist. Es ist interessant, daß die beiden ganz verschieden konstituierten Naturprodukte ein ähnliches makro-molekulares Aufbauprinzip haben. Wenn man durch vorliegende Untersuchungen die Größenordnung des gelösten Cellulose-Moleküls kennt, so ist damit noch nicht die Größe des Cellulose-Moleküls in den natürlichen Cellulosen bekannt, z. B. diejenige der Cellulose-Moleküle im Baumwollfaden; denn es ist bei der Empfindlichkeit der Makro-moleküle nicht ausgeschlossen, daß schon beim Quellen und Lösen ein Abbau der Cellulose eintritt. Es ist nur eine Mindest-Molekülgröße der Cellulose festgestellt.

Die native Cellulose ist möglicherweise ein einaggreatiger Stoff, dessen Makro-moleküle nur im festen Zustand, eingelagert im Krystallgitter, existenzfähig sind<sup>96)</sup>.

Bei synthetischen Hochpolymeren haben die Makro-moleküle nicht eine einheitliche Länge, sondern es handelt sich hier immer um Gemische<sup>97)</sup> Polymer-homologer. Es ist nicht möglich, im Laboratorium die Bedingungen der Synthese so zu gestalten, daß Moleküle ein und derselben Größe entstehen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die natürliche Cellulose einer bestimmten Pflanze sich aus Makro-molekülen ein und derselben Größe zusammensetzt, denn es könnte die Eigenschaft pflanzlicher Zellen sein, Moleküle einer ganz bestimmten Länge zu bauen. Bei der Größe des Cellulose-Moleküls sind so die mannigfaltigsten Cellulose-Arten möglich. Wir halten es für durchaus denkbar, daß irgendeine bestimmte Zelle, wie sie z. B. in der Baumwolle vorliegt, eine charakteristische Molekülgröße besitzt und aus Molekülen einheitlicher Länge sich aufbaut, daß aber die Molekülgröße dieser Cellulose sich von derjenigen anderer Cellulosen unterscheidet. Darüber einen Entscheid zu treffen, ist außerordentlich schwer, solange es nicht gelingt, Cellulose unverändert in Lösung zu bringen, oder die Molekülgröße der Cellulose in festem Zustand zu bestimmen. Röntgenometrische Methoden sind, wie oben gesagt, dazu heute noch nicht geeignet. Auch Umsetzungen der Cellulose, z. B. Esterifizierung, können nach den obigen Darlegungen keine Aufklärung bringen, da hier immer ein Abbau eintritt. Die Abbauprodukte bestehen in jedem Fall aus einem Gemisch von polymer-homologen Spaltstücken<sup>98)</sup>.

So bleibt das Problem der endgültigen Konstitution der nativen Cellulose vorläufig noch unerschlossen. Es ist von Interesse zu erkennen, daß trotz der vermehrten Kenntnis des Baus der hochmolekularen Produkte der Aufbau der eigentlichen Naturprodukte ein Problem darbietet, dessen Lösung noch in der Ferne liegt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die entgegenkommende Unterstützung auch dieser Arbeit auf das wärmste gedankt.

<sup>96)</sup> Über den Begriff „einaggreatiger Stoff“ s. H. Staudinger, A. 474, 166 [1929].

<sup>97)</sup> H. Staudinger, B. 59, 3022 [1928].

<sup>98)</sup> Wenn man, wie es häufig geschieht, Unterschiede bei der Esterifizierung von verschiedenen Cellulose-Sorten beobachtet, so lassen auch diese keine Rückschlüsse auf Unterschiede in der Molekülgröße der ursprünglichen Cellulose zu, da hier der Verteilungsgrad der Cellulosen eine große Rolle spielt.